

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.



BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 964.922

Perfectionnements apportés à la préparation des dérivés oxygénés des codimères oléfiniques.

Société dite : STANDARD OIL COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 17 avril 1948, à 11^h 38^m, à Paris.

Délivré le 8 février 1950. — Publié le 29 août 1950.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 29 novembre 1947, aux noms de MM. Donald E. BURNEY, Bernard H. SHOEMAKER et Chester E. ADAMS. — Déclaration du déposant.)

La présente invention concerne les dérivés oxygénés des codimères oléfiniques et elle vise un procédé permettant de les préparer. Elle a plus spécialement pour objet les aldéhydes aliphatiques à chaîne ramifiée contenant huit ou neuf atomes de carbone par molécule ainsi que leurs dérivés, y compris les alcools primaires aliphatiques correspondants à chaîne ramifiée, et elle vise une modification du procédé dit « procédé Oxo » utilisé pour préparer ces aldéhydes et alcools.

En soumettant un codimère n-butylène-isobutylène à une réaction avec l'oxyde de carbone et l'hydrogène, on a réussi, dans un mode de réalisation conforme à l'invention, à préparer un mélange nouveau et utile de tétraméthylpentanals et de triméthylhexanals, qu'on peut hydrogéner au cours d'une opération ultérieure du présent procédé pour obtenir un mélange de tétraméthylpentanols primaires et de triméthylhexanols primaires qui ont des propriétés inattendues et très utiles. Dans un autre mode de réalisation de l'invention, on peut transformer un codimère propylène-butylène en un mélange nouveau et utile de triméthylpentanals et de diméthylhexanals, qu'on peut ensuite hydrogéner pour obtenir les triméthylpentanols et diméthylhexanols correspondants. Les mélanges de polyméthylalkanols aussi bien que les mé-

langes de polyméthylalkanols primaires peuvent être transformés, par les procédés habituels, en d'autres dérivés utiles, comme on l'expliquera plus loin en détail.

L'invention a encore pour objet la transformation des codimères oléfiniques, en des dérivés oxygénés utiles.

L'invention a également pour objet la transformation de codimères n-butylène-isobutylène et propylène-butylène en aldéhydes aliphatiques à chaîne ramifiée. L'invention a encore pour objet la transformation de ces aldéhydes en alcools aliphatiques primaires à chaîne ramifiée. L'invention a aussi pour objet la transformation de ces aldéhydes et alcools en dérivés utiles. D'autres objets de l'invention ainsi que les avantages qu'elle présente par rapport à l'ancienne technique seront mis en évidence au cours, de la description qui va suivre.

Les compositions nouvelles de la présente invention dérivent des codimères propylène-butylène ou n-butylène-isobutylène, qui sont préparés par copolymérisation de propylène avec un butylène ou d'un n-butylène avec l'isobutylène, à haute température et sous pression élevée, en présence d'un catalyseur acide tel que l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, ou l'acide fluorhydrique; ou bien d'un catalyseur acide en puissance tel que le pyrophosphate de

cuire ou le fluorure de bore; ou bien enfin d'un catalyseur solide tel que de la silice mélangée à de l'alumine ou de la bentonite traitée par l'acide. Par exemple, à 60°-90° C, l'acide sulfurique absorbe à la fois les n-butylènes et l'isobutylène et il les transforme principalement en codimère. On peut effectuer la codimérisation d'une façon particulièrement satisfaisante en faisant passer un mélange gazeux contenant les n-butylènes et l'iso-butylène sur un catalyseur granulaire solide constitué par de l'acide phosphorique absorbé par de l'argile ou une autre matière support inerte, à 177°-260° C et sous une pression de 40 atmosphères environ. Quand on traite dans ces conditions un courant de charge contenant 30 % de n-butylènes et 15 % d'isobutylène, 67 % environ des oléfines sont transformées en un produit constitué approximativement par 85 % de dimère et 15 % de trimère. La distillation fractionnée du produit

brut donne une fraction « dimère » dont les propriétés sont analogues à celles indiquées dans l'exemple suivant :

Propriétés d'un codimère n-butylène-isobutylène.

Poids moléculaire moyen.....	110-115
Densité spécifique, 15°5/15°5 C.....	0,73-0,74
Indice de réfraction, n_D^{20}	1,418-1,425
Points d'ébullition réels.....	93°3-121°1 C.
Point de congélation.....	Inférieur à - 60° C.
Point éclair (Tag).....	0° C ou inférieur.
Couleur (Saybolt).....	25-35
Teneur en oléfines.....	Plus de 98 % en poids.
Teneur totale en isocène.....	Plus de 86 % en poids.

Le tableau suivant donne la composition d'un codimère type obtenu par le procédé de préparation précédent et il indique les limites dans lesquelles sont comprises ordinairement les proportions des divers composants :

Composition des codimères n-butylène-isobutylène.

	SPÉCIMEN A.	LIMITES.
	p. 100 en poids.	p. 100 en poids.
2. 2. 3-triméthylpentènes :		
2. 2. 3-triméthyl-3-pentène.....	12	10-17
2. 2. 3-triméthyl-4-pentène.....	2	1-3
3. 3-diméthyl-2-éthyl-1-butène.....	3	2-5
2. 2. 4-triméthylpentènes :		
2. 2. 4-triméthyl-3-pentène.....	2	1-3
2. 2. 4-triméthyl-4-pentène.....	8	6-10
2. 3. 3-triméthylpentènes :		
2. 3. 3-triméthyl-1-pentène.....	5	4-7
2. 3. 3-triméthyl-4-pentène.....	4	3-6
2. 3. 4-triméthylpentènes :		
2. 3. 4-triméthyl-1-pentène.....	10	8-14
2. 3. 4-triméthyl-2-pentène.....	35	25-40
3-méthyl-2-isopropyl-1-butène.....	5	4-7
Diméthylhexènes :		
2. 2-diméthylhexènes.....	4	2-6
2. 3-diméthylhexènes.....	5	2-6
2. 4-diméthylhexènes.....	2	1-3
2. 5-diméthylhexènes.....	2	1-3

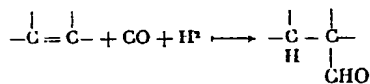
On peut préparer d'une façon analogue des codimères de propylène et des divers butylènes. En général, ces codimères contiennent entre 5 et 15 % environ en poids de constituants oléfiniques renfermant sept atomes de carbone par

molécule. Le tableau suivant donne des exemples typiques de fractions à sept atomes de carbone qu'on peut obtenir par codimérisation de propylène avec des butylènes :

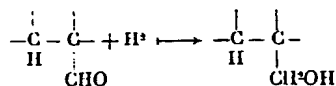
Composition de codimères propylène-butylène.

	SPÉCIMEN B.	SPÉCIMEN C.	SPÉCIMEN D.
	p. 100 en poids.	p. 100 en poids.	p. 100 en poids.
2, 2-diméthylpentènes :			
4 4-diméthyl-1-pentène	9	52	"
4 4-diméthyl-2-pentène	12	17	"
2, 3-diméthylpentènes :			
2 3-diméthyl-1-pentène	10	6	41
2 3-diméthyl-2-pentène	39	17	"
2, 4-diméthylpentènes :			
2 4-diméthyl-1-pentène	24	"	44
2 4-diméthyl-2-pentène	6	"	"
2, 3, 3-triméthyl-1-butène	"	8	"
Méthylhexènes	"	"	15

5 Pour préparer les composés nouveaux visés par l'invention, on traite un codimère du genre qu'on vient de décrire au moyen d'oxyde de carbone et d'hydrogène dans les conditions du procédé Oxo d'une manière appropriée, comme l'indique le schéma de circulation annexé. On soumet d'abord le codimère à une réaction de carbonylation en le mettant au contact d'oxyde de carbone et d'hydrogène à haute température et sous pression élevée en présence d'un catalyseur à base de fer ou de cobalt.



15 et l'on hydrogène ensuite les aldéhydes obtenus en leurs alcools correspondants,



20 On envoie un courant de codimère, à travers le réchauffeur 11, dans le haut du réacteur 12 où, en descendant, il vient au contact d'un catalyseur comprenant du fer et/ou du cobalt, tandis qu'il rencontre à contre-courant un courant gazeux d'hydrogène et d'oxyde de carbone introduit dans le bas du réacteur par la canalisation 13.

25 Le catalyseur peut être utilisé à l'état finement divisé, soit sous forme de métal pur, soit sous forme de métal porté sur des supports inertes en poudre, et il est commode de l'introduire avec la charge de codimère; on peut

30 aussi l'ajouter au mélange de charge sous forme de métaux carbonyles ou de sels solubles dans l'huile d'acides organiques tels que les laurates, les stéarates, les naphthénates, les benzoates, les phtalates, etc. Il peut encore être porté par des supports inertes granulaires, tels que la silice, la pierre ponce ou le kieselguhr, matières que l'on peut introduire dans le réacteur sous forme de couches fines. On peut combiner divers agents d'activation, tels que la thorine, la magnésic, etc., avec la matière catalytique et on peut incorporer au catalyseur divers métaux qui ne forment pas de carbonyles, comme l'argent, le cuivre, etc., pour empêcher la formation de carbonyles de fer ou de cobalt qui tendent à se dissoudre dans le mélange de la réaction et à être entraînés hors du réacteur avec le produit de la réaction.

La réaction de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène avec le courant de codimère, qu'on désignera dorénavant sous le nom de « carbonylation », peut être effectuée d'une façon satisfaisante dans le réacteur 12 avec un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone ayant une proportion moléculaire comprise entre 0,5 : 1 et 5 : 1 environ à une température comprise entre 93° 3 et 260° C, sous une pression d'environ 50 à 300 atmosphères et à une vitesse volumétrique, calculée à l'état liquide, d'environ 0,05 à 10 par heure. D'ordinaire cependant, on préfère conduire la réaction à une température comprise entre 149° C et 218° 3 C environ et sous une pression voisine de 200 atmosphères avec un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone dans une proportion moléculaire de

1 : 1 à 3 : 1 environ; on obtient le maximum de transformation de codimères en aldéhydes pour des températures comprises entre 162°8 C et 190°6 C. Dans les modes de réalisation de l'invention utilisant le catalyseur en couches fixes, on préfère conduire la réaction de carbonylation à une température d'environ 190°6 C à 218°3 C, car on a trouvé que pour des températures comprises entre ces valeurs la quantité de catalyseur nécessaire à la carbonylation et la quantité de catalyseur entraînée hors du réacteur sous forme de métal-carbonyle sont considérablement réduites.

Dans les conditions indiquées plus haut, de 10 à 60 % de la charge de codimères sont transformés en aldéhydes après une durée de réaction de 30 à 120 minutes, et en même temps une plus faible proportion des aldéhydes peut être hydrogénée en alcools primaires correspondants. Les codimères d'hydrocarbures qui n'ont pas réagi peuvent ensuite être transformés, par hydrogénation, en un carburant sensible pour moteur présentant d'excellentes propriétés.

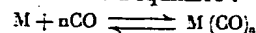
Les gaz qui n'ont pas réagi sortent du réacteur 12 comme produit de tête par la canalisation 14. Si l'on veut, on peut recycler les gaz par la canalisation 13 ou les envoyer à une installation de préparation d'hydrogène ou les évacuer pour empêcher l'accumulation de gaz inertes dans le réacteur 12.

Le produit de carbonylation liquide qui sort du bas du réacteur 12 peut être traité par différents procédés, tels que la distillation fractionnée, l'extraction, etc., pour séparer les aldéhydes qui constituent le produit de l'invention ou bien on peut le soumettre à une hydrogénation pour transformer les aldéhydes qu'il contient en alcools correspondants, qu'on peut séparer ensuite par un procédé classique. Dans les deux cas on soumet d'abord, de préférence, le produit de carbonylation brut à un traitement intermédiaire de purification au cours duquel on retire le catalyseur dissous et entraîné, ce qui peut se faire en épurant le liquide au moyen d'un acide dilué, tel que l'acide sulfurique ou en purgeant le courant liquide à l'aide d'un gaz non réactif, de préférence à une température supérieure à 51°5 C environ et en le filtrant ensuite.

Pour effectuer la séparation des aldéhydes du produit de carbonylation brut, on a illustré sur

le schéma simplifié annexé un procédé de distillation fractionnée, précédé par une épuration au moyen de gaz et par une filtration servant à retirer le catalyseur dissous et entraîné.

Le produit de carbonylation liquide sortant du bas du réacteur 12 traverse un réfrigérant 15 où l'on règle sa température comme on le désire, une valeur convenable étant comprise entre 51°5 C et 79°5 C environ, puis il passe par un obturateur 16 où sa pression est ramenée à une atmosphère environ pour arriver dans le haut de l'épurateur 1-7. Ce courant de gaz épurateur, qui peut être constitué par de l'azote, du gaz carbonique, du gaz naturel, des gaz de raffinerie, etc. et qui a la propriété de ne pas réagir avec les constituants organiques du produit de carbonylation dans les conditions de fonctionnement, est introduit par la canalisation 18 dans l'épurateur 17 et y rencontre à contre-courant le liquide qui y descend. L'oxyde de carbone dissous est séparé du liquide par le courant gazeux, et les métal-carbonyles dissous sont décomposés par déplacement vers la gauche de la réaction d'équilibre :



(dans laquelle $M(CO)_n$ représente un composé carbonyle du métal catalyseur M), le métal étant ainsi libéré. L'épurateur est garni de préférence de particules solides non tassées, de formes régulières, en grains, en fragments ou en granules, telles que de la silice, de la pierre ponce, de l'alumine, du kieselguhr, etc. qui aident à mettre en contact le courant gazeux et à rassembler le métal catalyseur libéré. Le courant gazeux sortant du haut de l'épurateur 17 traverse un réfrigérant 19 et passe dans un séparateur 20 à partir duquel les liquides condensés sont renvoyés à l'épurateur 17 par une canalisation 21 et les gaz non condensés sont évacués par une canalisation 22. Le métal qui s'accumule dans l'épurateur 17 est extrait de temps en temps, suivant les besoins; par exemple on peut inverser les rôles de l'épurateur 17 et de réacteur 12 ou bien on peut laver le métal déposé dans l'épurateur 17 avec de l'acide, ou bien encore on peut enlever la matière formant garniture qui contient le métal déposé et la remplacer.

Le courant liquide sortant du bas de l'épurateur 17 est envoyé par une pompe 23 dans un filtre 24 où le catalyseur en suspension est séparé. Le liquide filtré traverse le réchauffeur

25 et pénètre dans l'appareil de fractionnement 26 vers le milieu de celui-ci, ses constituants hydrocarburés ayant des points d'ébullition inférieurs à ceux des constituants oxygénés, 5 sont enlevés par le rebouilleur 27 et sont emmenés comme produit de tête par l'intermédiaire du condenseur 28, dans le bac de reflux 29 d'où une partie est extraite par l'obturateur 30, le reste étant renvoyé à la colonne par la cana-

10 lisation 31.
 Le courant inférieur de l'appareil de fractionnement 26 traverse la pompe 32 et le réchauffeur 33 pour arriver en un point intermédiaire de l'appareil de fractionnement 34 15 muni du serpentín du rebouilleur 34. Là, le courant se sépare en deux fractions : une fraction à hauts points d'ébullition qu'on extrait de l'appareil de fractionnement 34 pour l'envoyer au réfrigérant 36, et la fraction constituée par 20 les aldéhydes qui sort comme produit de tête et passe par le condenseur 37 pour aller dans le réservoir de reflux 38. Une partie de la fraction sort par l'obturateur 39 pour être stockée ou pour subir une nouvelle épuration; le reste 25 est renvoyé dans la colonne par la canalisation 40.

Les appareils de fractionnement 26 et 34 fonctionnent de préférence sous pression réduite, 30 une pression inférieure à 10 mm de mercure environ étant satisfaisante; la source de vide est appliquée aux espaces de vapeur des bacs de reflux 29 et 38 par les canalisations 41 et 42, respectivement.

Le produit de carbonylation liquide sortant 35 du bas du réacteur 12 peut aussi être soumis à une hydrogénation pour transformer les aldéhydes qui s'y trouvent en leurs alcools correspondants. Le schéma de circulation annexé illustre un traitement d'hydrogénation satisfaisant, 40 précédé d'une opération d'épuration au cours de laquelle le catalyseur de carbonylation dissous et entraîné est extrait du produit de la carbonylation par un lavage à l'acide.

Le produit de carbonylation liquide sortant 45 du bas du réacteur 12 passe d'abord par un réfrigérant 15 où sa température est réduite à la valeur voulue, de préférence à une valeur comprise entre 51°6 et 79°5 C environ, puis par un obturateur 43 où sa pression est ramenée à 50 environ une atmosphère, enfin dans un sépa- rateur 44 d'où tous les gaz dégagés par la chute de pression sont évacués ou recyclés à volonté.

La phase liquide du séparateur 44 est envoyée par la pompe 45 dans le bas du laveur 46. On introduit aussi, par une canalisation 47, 55 en un point intermédiaire du laveur 46, un courant d'acide dilué qui peut être de l'acide sulfurique étendu à 5 %, et on introduit dans le haut du laveur, par la canalisation 48, un courant d'eau. Le produit de carbonylation monte 60 dans le laveur et rencontre d'abord à contre-courant le courant d'acide qui dissout tous les métaux et les composés métalliques, puis, également à contre-courant, le courant d'eau qui retire l'acide dissous ou entraîné. On retire du 65 bas du laveur 46 une solution aqueuse de sel du métal catalyseur et on l'envoie dans une installation non figurée pour récupérer le catalyseur.

Le produit de carbonylation débarrassé du 70 catalyseur sortant du haut du laveur 46 est envoyé par la pompe 49 à travers le réchauffeur 50, dans le haut du réacteur d'hydrogénation 51. Là, il descend sur un catalyseur d'hydrogénation qui peut être du cobalt, du fer, 75 du nickel, du cuivre, du chromite de cuivre, etc. et rencontre à contre-courant de l'hydrogène introduit par la canalisation 52 dans le bas du réacteur. Tandis que le liquide descend, les aldéhydes qu'il contient sont hydrogénés en 80 leurs alcools primaires correspondants.

A l'intérieur du réacteur 51, les conditions peuvent varier dans des limites étendues suivant l'importance que l'on veut donner à l'hydrogénation. Par exemple, si l'on désire trans- 85 former complètement le produit de la carbonylation en alcools et en hydrocarbures saturés, on peut utiliser des catalyseurs d'hydrogénation actifs, tels que le nickel, le fer, le cuivre, le chromite de cuivre, etc. ou des mélanges de 90 ces corps, à des températures comprises entre 65°5 C et 370° C, sous des pressions supérieures à 50 atmosphères environ. On peut aussi effectuer une hydrogénation sélective au moyen d'un catalyseur au cobalt qui tend à transfor- 95 mer de préférence les aldéhydes en alcools sans saturer les oléfines non carbonylées. On effectue l'hydrogénation sélective de préférence à des températures comprises entre 177° C et 315° C environ, sous des pressions allant de 100 25 à 100 atmosphères environ.

L'hydrogène utilisé dans le réacteur 51 doit contenir de préférence moins de 2 % environ d'oxyde de carbone, à cause de la tendance de

l'oxyde de carbone à retarder l'hydrogénation. On peut extraire du haut du réacteur 51, par la canalisation 53, une certaine quantité d'hydrogène pour aider à agiter le mélange de la réaction en augmentant la vitesse de passage des gaz dans le réacteur et pour empêcher l'accumulation de gaz inertes dans ce dernier. L'hydrogène extrait peut être évacué ou il peut être utilisé pour préparer l'hydrogène ou le mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone nécessaires à l'opération.

Le liquide hydrogéné provenant du bas du réacteur 51 passe par le réfrigérant 54 et l'obturateur de détente 55 pour aller dans le séparateur à basse pression 56 où l'hydrogène qui n'a pas réagi est évaporé par détente et évacué ou recyclé à volonté. La phase liquide du séparateur 56 est envoyée par la pompe 57 par l'intermédiaire du réchauffeur 25 dans l'installation de fractionnement, décrite plus haut, où l'on sépare les divers constituants du produit de la réaction. Les alcools visés par l'invention sont extraits du bas de reflux 38 par l'obturateur 39.

On comprendra mieux la présente invention par l'exemple typique suivant :

Exemple. — On soumet un codimère n-butylène-isobutylène tour à tour à une carbonylation et à une hydrogénation dans un réacteur comprenant un tube de 4,58 m de longueur et de 33 mm de diamètre intérieur, un tube intérieur de thermo-couple placé au centre du premier tube dans le sens de la longueur de celui-ci et un dispositif de chauffage extérieur. L'appareillage auxiliaire comprend une chambre de détente servant à séparer les gaz et le produit de carbonylation liquide, et un récipient pour le liquide.

Dans la première phase, on fait monter le codimère plus 0,11 % en poids de cobalt dissous sous forme de napténate de cobalt dans le réacteur à une vitesse volumétrique de 0,7-0,8 volume de liquide par volume du réacteur et par heure. En même temps, on fait passer un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone dans une proportion moléculaire de 2 : 1 dans le même sens que le liquide, à une vitesse permettant de maintenir dans le réacteur une pression de 200 atmosphères et un débit net de gaz à évacuer hors du réacteur de 283 dm³ à 566 dm³ par heure, mesurés dans les conditions normales de température et de pression.

La température à l'intérieur du réacteur est maintenue à 150-167° C. On transforme, dans ces conditions, 30-35 % environ du codimère en aldéhydes et une proportion moindre en alcools. Le produit de carbonylation liquide contient environ 60 % de la charge de catalyseur au cobalt, le reste étant déposé sur les parois du réacteur sous forme de cobalt libre.

On soumet une partie du produit de carbonylation à une distillation fractionnée sous 5 mm de mercure et l'on sépare une fraction d'aldéhydes nonyliques mélangés ayant les propriétés suivantes :

Points d'ébullition sous 5 mm Hg : de 40° à 52°2 C;

Densité spécifique 15° 5/15°5 C : 0,838;

Indice de réfraction n_D^{20} : 1,428;

Poids moléculaire moyen : 142.

Le restant du produit de carbonylation est ensuite hydrogéné sur un catalyseur au cobalt à 8 % sur « Filtros », dans le même réacteur. Le catalyseur a été préparé en déposant de l'oxyde de cobalt sur du « Filtros » (silice avec un liant) équivalent à 4 ou 8 mailles, et en soumettant l'oxyde à une réduction « in situ » avec de l'hydrogène sous pression atmosphérique et à 371°-427° C pendant douze heures. On fait ensuite tomber goutte à goutte le produit de carbonylation sur le catalyseur à une vitesse volumétrique de 0,6-0,7 volume de liquide par volume de catalyseur et par heure. On introduit l'hydrogène dans le bas du réacteur sous une pression de 56 kg/cm² et l'on évacue d'une façon continue l'hydrogène en excès par le haut du réacteur à débit d'environ 141,5 dm³ par heure. On maintient la température à l'intérieur de la zone de catalyse entre 260° et 288° C. Le produit, qui ne contient pratiquement pas de cobalt dissous ou en suspension, comprend 65 % environ d'hydrocarbures, 30 % d'alcools nonyliques et 5 % de matières à points d'ébullition élevés. Sensiblement tous les aldéhydes nonyliques provenant de l'opération de carbonylation sont ensuite réduits en leurs alcools nonyliques correspondants. Par distillation fractionnée sous vide, on sépare une fraction d'alcools nonyliques primaires ayant les propriétés suivantes :

Points d'ébullition sous 760 mm Hg : 190°-202° C;

Points d'ébullition sous 5 mm Hg : 70°-85° C;

Densité spécifique 15°5/15°5 C : 0,847;
 Indice de réfraction n_D^{20} : 1,4362;
 Poids moléculaire moyen : 144;
 Viscosité 37°7 C : 58,5 Saybolt Universal;
 5 Point de congélation : inférieur à -90° ;
 Couleur : incolore.

Les produits alcooliques objets de la présente invention sont des polyméthylalkanols primaires mixtes contenant huit ou neuf atomes de carbone par molécule. Par exemple, le tableau suivant donne les limites des proportions des composés d'un mélange d'alcools octyliques qu'on peut obtenir par le procédé visé par l'invention à partir de codimères propylène-butylène, tels que le Spécimen C indiqué plus haut :

- 15 3.4 - diméthyl - 1 - hexanol : 5-10 % en poids;
- 5.5 - diméthyl - 1 - hexanol : 25-35 % en poids;
- 20 2.4.4 - triméthyl - 1 - pentanol : 40-60 % en poids;
- 3.4.4 - triméthyl - 1 - pentanol : 5-10 % en poids;
- 2 - éthyl - 3.3 - diméthyl - 1 - butanol : 25 0-10 % en poids.

Le tableau suivant donne un exemple de la composition d'alcools nonyliques primaires mixtes qu'on peut tirer de codimères n-butylène-isobutylène par le procédé visé par l'invention :

- 30 2.3.3.4 - tétraméthyl - 1 - pentanol : 3 % en poids;
- 2.3.4.4. - tétraméthyl - 1 - pentanol : 24 % en poids;
- 35 3 - éthyl - 4.4 - diméthyl - 1 - pentanol : 6 % en poids;
- 3 - isopropyl - 4 - méthyl - 1 - pentanol : 9 % en poids;
- 3.4.4 - triméthyl - 1 - hexanol : 9 % en poids;
- 40 3.4.5 - triméthyl - 1 - hexanol : 18 % en poids;
- 3.5.5 - triméthyl - 1 - hexanol : 12 % en poids;
- 4.5.5 - triméthyl - 1 - hexanol : 4 % en poids;
- 45 4.5.5 - triméthyl - 1 - hexanol : 1 % en poids;
- Diméthyl - 1 - heptanols : 14 % en poids;

Le mélange d'alcools nonyliques mixtes de l'invention comprend jusqu'à 85 mol % de tétraméthylpentanols et de triméthylhexanols dans un rapport molaire de 0,1 : 1 à 1 : 1 dont plus de 50 mol % environ en pourcentage molaire contiennent au moins un atome de carbone

quaternaire. Ce mélange est un liquide mobile, d'odeur agréable, camphrée.

Les compositions mixtes d'aldéhydes objets de l'invention ont sensiblement la même analyse en pourcentages molaires que les mélanges d'alcools décrits plus haut. 55

Les compositions d'alcools aliphatiques primaires à chaînes ramifiées visées par l'invention sont des solvants utiles ayant à la fois des caractéristiques hydrophiles et oléophiles. On peut les utiliser comme anti-mousse et comme composants d'agents de flottation; grâce à leur stabilité, leur faible viscosité et leur bas point de congélation, ils sont particulièrement utiles comme fluides hydrauliques. 60 65

Les compositions d'alcools visées par l'invention peuvent être transformées par des procédés classiques en une grande diversité d'esters ayant des propriétés utiles. Les esters organiques à bas point d'ébullition, par exemple, sont d'excellents solvants et lubrifiants, et les esters organiques à points d'ébullition élevés sont des plastifiants efficaces pour de nombreuses matières plastiques, élastomères et résines, y compris les polymères vinyliques, les caoutchoucs au butadiène et au styrène, et les matières plastiques cellulosiques, telles que le nitrate de cellulose, l'acétate de cellulose, l'acétopropionate de cellulose, l'acétobutyrate de cellulose, etc. Par exemple, les nonyl-phthalates primaires, mixtes incorporés comme plastifiants dans une résine d'acétate et de chlorure polyvinylique dans la proportion de 55-57 parties d'ester pour 100 parties de résine, donnent un produit présentant une plus faible perte de poids au vieillissement et une plus grande résistance à l'eau bouillante qu'une composition comparable plastifiée avec du 2-éthylhexyl phthalate. Les alkanodicarboxylates des présents alcools conviennent spécialement comme plastifiants par suite de leur faible viscosité et de leur faible pression de vapeur. Les esters de ce groupe qui contiennent de 22 à 26 atomes de carbone par molécule, comme les adipates octyliques et nonyliques, semblent présenter des avantages exceptionnellement importants comme plastifiants pour les polymères vinyliques. Parmi les esters organiques utiles dérivés des alcools visés par l'invention on peut citer les alcanoates, tels que les acétates, propionates, butyrates, valérates, laurates, palmitates, stéarates, abiétates, etc; les alkanodicarboxylates, tels que les maléates, suc-

75

80

85

90

100

cinates, adipates, azélates, sebaçates, etc.; les esters de divers groupes, tels que les benzoates, phtalates, citrates, acétylcitrates, butyrylcitrates, tartrates, acétyltartrates, ricinoléates, acétylricinoléates, etc.; et les esters mixtes d'acides polycarboxyliques, tels que le phtalate de butyl nonyl, le succinate de nonyl dodécyle, le sebaçate d'hexyl octyle, etc. On a également constaté qu'il était avantageux de mélanger divers esters pour obtenir, pour certaines applications, le meilleur ensemble de propriétés. Par exemple, on a trouvé qu'en ajoutant une faible proportion de butyl phtalate butylique à du phtalate nonylique, on réduisait notablement la viscosité de l'ester nonylique.

Les acrylates et méthacrylates des alcools objets de l'invention (esters) polymérisés suivant les procédés habituels sont très utiles comme produits d'amélioration des indices de viscosité des huiles de graissage.

On peut aussi préparer de nombreux esters utiles renfermant des constituants inorganiques et quasi inorganiques à partir des alcools objets de l'invention. Les sulfates par exemple sont des agents mouillants efficaces. Les phosphates conviennent comme plastifiants et comme huiles pour transformateurs. Les silicates et les silicates polymérisés sont d'excellents agents anti-mousse pour les émulsions d'huile dans l'eau; les siloxanes et silicones octyliques et nonyliques conviennent également bien à cet usage. Les bicarbonate de glycol ($R-O-CO-O-CH^2CH^2-O-CO-O-R$) et bicarbonate de polyglycol ($R-O-CO-(O-CH^2-CH^2)_n-O-CO-O-R$), où R est l'octyle ou le nonyle, sont des plastifiants et des ramollissants pour résines et élastomères.

On peut faire réagir les alcools objets de l'invention avec l'acétylène d'après des procédés connus pour préparer des éthers vinyl alcoyliques mixtes, qui sont d'importants produits intermédiaires dans la préparation de polymères caoutchouteux, résistants à l'huile, à poids moléculaires élevés.

On peut utiliser les alcools objets de l'invention pour alcoyler des hydrocarbures aromatiques, ce qui se fait d'une façon satisfaisante par réaction en présence de chlorure d'aluminium, à des températures voisines de 100° C ou par réaction en présence d'autres catalyseurs d'alcoylation, tels que l'acide sulfurique. De cette façon, on peut préparer des octylbenzènes, nonyltoluènes, etc. qu'on peut utiliser comme

plastifiants ou transformer par sulfonation en agents à activité superficielle.

On peut préparer des produits nonioniques utiles à activité superficielle à partir des alcools objets de l'invention par réaction avec un oxyde alkylénique tel que l'oxyde d'éthylène, ce qui se fait avantageusement en présence d'un catalyseur alcalin, tel que l'hydroxyde de sodium.

On peut mélanger avantageusement les nouvelles compositions alcooliques objets de l'invention aux carburants pour moteur comme produits d'addition à haut indice d'octane et comme agents solvants pour l'eau et les alcools aliphatiques inférieurs. Ces compositions alcooliques peuvent aussi être transformées de différentes façons en carburants pour moteurs de qualité supérieure, grâce à la structure très ramifiée de leur chaîne de carbone. On peut transformer directement les alcools en hydrocarbures correspondants, par une hydrogénation dans des conditions sévères, qui s'effectue d'une façon satisfaisante avec un catalyseur au nickel; ou bien par déshydratation préalable des alcools, par exemple en phase vapeur sur de l'alumine à des températures voisines de 399° C, puis par hydrogénation.

Les aldéhydes aliphatiques mixtes à chaîne ramifiée provenant de la carbonylation des codimères propylène-butylène et n-butylène-isobutylène sont utiles principalement comme produits chimiques intermédiaires. On peut les utiliser par exemple comme réactifs dans la fabrication des résines synthétiques et des produits analogues. On peut les faire réagir avec l'ammoniaque et l'hydrogène, ou avec des amines et l'hydrogène, dans des conditions connues, de façon à obtenir des octylamines, des nonylamines ou des alkylamines n-substituées qui, à leur tour, peuvent être transformées en produits pharmaceutiques, en germicides et en agents à activité superficielle. (On peut aussi préparer les amines en hydrogénant les aldéhydes en alcools et en faisant réagir les alcools avec l'ammoniaque ou des amines en phase liquide à température et pression élevées sur un catalyseur au nickel). Par ces procédés, on peut préparer des nonylamines, dioctylamines, trinonylamine, n-méthyl-octylamines, n-éthyl-dinonylamine normales, etc.; et, en chauffant des octylamines ou des nonylamines convenables avec des halogénures organiques, on peut obtenir des composés quaternaires d'ammonium, tels que le chlo-

rure d'octyl-triméthylammonium, le bromure de dinonyldiéthylammonium, l'iodure de lauryl octyl diméthylammonium, etc. On peut aussi préparer ces derniers composés en transformant les alcools de l'invention en halogénures correspondants et en chauffant les halogénures avec les amines appropriées.

On peut aussi oxyder les aldéhydes mixtes objets de l'invention, par les procédés habituels, pour obtenir les acides carboxyliques correspondants qu'on peut transformer en amides et en amides n- substituées, ou qu'on peut estérifier avec divers alcools, y compris par exemple les alcools mixtes octyliques ou nonyliques, pour former des plastifiants. Les octanoates octyliques mixtes et les nonoates nonyliques mixtes; ect. ainsi obtenus sont des combinaisons particulièrement avantageuses des deux compositions primaires (aldéhydes et alcools) obtenues par application du présent procédé aux codimères oléfiniques. On peut utiliser les acides octanoïques et nonanoïques comme constituants de fongicides, de préférence sous forme de sels métalliques tels que les octanoates et/ou nonanoates de cuivre; et dans cette application, les acides et leurs sels présentent tous deux l'avantage particulier de ne pas avoir la mauvaise odeur des acides carboxyliques utilisés antérieurement.

Les produits à points d'ébullition élevés obtenus comme sous-produits dans le procédé visé par l'invention peuvent comprendre des glycols en C¹⁶ et C¹⁸, des cétones en C¹⁵ et C¹⁷, des octanoates et nonanoates octyliques et nonyliques, et d'autres composés résultant de réactions simultanées, y compris divers composés analogues de poids moléculaires élevés. Ces produits à points d'ébullition élevés sont d'utiles agents anti-mousse, adoucissants et lubrifiants, ainsi que des produits intermédiaires dans la fabrication des produits d'addition pour huiles de graissage.

Il est évident que l'on peut apporter de nombreuses modifications au présent procédé et aux conditions dans lesquelles on transforme les codimères propylène-butylène et n-butylène-isobutylène pour obtenir les produits oxygénés utiles visés par l'invention. Par exemple, on peut conduire la réaction d'une façon discontinue ou d'une façon continue; et, dans ce dernier cas, les corps qui réagissent peuvent être mis en contact à contre-courant, ou bien en courants ascendants ou descendants, de même

sens. On peut employer divers procédés autres que la distillation fractionnée simple pour séparer les produits de la réaction. On peut utiliser par exemple la distillation azéotropique, la distillation extractive et l'extraction avec un solvant sélectif. En outre, les produits obtenus par carbonylation des codimères varient quelque peu avec la composition exacte des codimères et le point jusqu'auquel on laisse la réaction de carbonylation se produire. En général, cependant, on peut obtenir les compositions utiles visées par l'invention en traitant les codimères propylène-butylène et n-butylène-isobutylène dans les conditions employées habituellement par le procédé Oxo. On doit donc comprendre que l'invention vise les compositions à base d'octyl-aldéhydes mixtes, de nonyl-aldéhydes mixtes, d'alcools octyliques primaires mixtes, d'alcools nonyliques primaires mixtes et leurs dérivés; le procédé servant à préparer ces compositions d'aldéhydes et d'alcools, ainsi que toutes les variantes et compositions équivalentes qui viendront aisément à l'esprit des personnes compétentes.

RÉSUMÉ :

A. L'invention a pour objet les dérivés oxygénés des codimères oléfiniques qui présentent les caractéristiques suivantes prises ensemble ou isolément :

1° Le produit consiste en une composition constituée par un mélange de polyméthylalkanoles primaires choisis dans le groupe des octanoles et nonanoles;

2° Le mélange comprend un diméthylhexanol primaire et un triméthylpentanol primaire;

3° Le mélange comprend un tétraméthylpentanol primaire et un triméthylhexanol primaire;

4° Le tétraméthylpentanol primaire et le triméthylhexanol primaire présentent un rapport molaire compris entre 0,1 : 1 et 1 : 1;

5° Le mélange comprend des alcools nonyliques primaires parmi lesquels le 2.3.4.4-tétraméthyl-1-pentanol est l'alcool nonylique primaire formant le constituant à concentration la plus élevée;

6° Le mélange comprend des alcools nonyliques primaires parmi lesquels le 2.3.4.4-tétraméthyl-1-pentanol et le 3.4.5-triméthyl-1-hexanol sont les alcools nonyliques primaires formant les constituants à concentration les plus élevées;

- 7° Le mélange comprend au moins un tétraméthylpentanol primaire et au moins un triméthylhexanol primaire; il existe dans le mélange un pourcentage d'au moins 50 mols-% de tétraméthylpentanols primaires et de triméthylhexanols primaires renfermant au moins un atome de carbone-quaternaire par molécule;
- 8° Le produit est un mélange liquide d'alcools nonyliques primaires comprenant une proportion notable d'un tétraméthylpentanol primaire;
- 9° Le produit est un mélange liquide d'alcools nonyliques primaires comprenant une proportion notable d'un triméthylhexanol primaire;
- 10° Le produit est un mélange comprenant un diméthylhexanal et un triméthylpentanal;
- 11° Le produit est un mélange comprenant un tétraméthylpentanal et un triméthylhexanal;
- 12° Le produit est un ester dérivé d'une composition alcoolique consistant en un mélange de polyméthylalkanols primaires choisis dans le groupe comprenant les 1-octanols et 1-nonanols;
- 13° Le mélange de polyméthylalkanols primaires comprend un diméthylhexanol primaire et un triméthylpentanol primaire;
- 14° Le mélange de polyméthylalkanols primaires comprend un tétraméthylpentanol primaire et un triméthylhexanol primaire;
- 15° Le produit est un ester de l'acide dicarboxylique dérivé d'un mélange d'alcools nonyliques primaires comprenant un tétraméthylpentanol primaire et un triméthylhexanol primaire;
- 16° Un produit qui est ester est un phthalate dérivé d'un mélange d'alcools nonyliques primaires comprenant un tétraméthylpentanol primaire et un triméthylhexanol primaire;
- 17° Le produit qui est un ester est un adipate dérivé d'un mélange d'alcools nonyliques primaires comprenant un tétraméthylpentanol primaire et un triméthylhexanol primaire;
- 18° Le produit qui est un ester est un sebacate dérivé d'un mélange d'alcools nonyliques primaires comprenant un tétraméthylpentanol primaire et un triméthylhexanol primaire.
- B. L'invention vise aussi un procédé permettant de préparer les produits précédents et présentant les caractéristiques suivantes :
- a. Pour préparer un mélange de polyméthylalkanols primaires, on met en contact un codimère d'oléfines choisies dans le groupe du propylène et des butylènes et un oxyde de carbone et d'hydrogène en présence d'un catalyseur dont un constituant est choisi dans le groupe formé par le cobalt et le fer, à une température comprise entre 93°5 C et 260° C environ, sous une pression allant de 50 à 300 atmosphères environ pour former des polyméthylalkanols; on sépare les polyméthylalkanols primaires obtenus;
- b. Pour préparer un mélange de polyméthylalkanols, on met un codimère d'oléfines choisies dans le groupe du propylène et des butylènes au contact d'un oxyde de carbone et d'hydrogène en présence d'un catalyseur dont un constituant est choisi dans le groupe formé par le cobalt et le fer, à une température comprise entre 93°5 C et 260° C environ, sous une pression allant de 50 à 300 atmosphères environ et l'on sépare les aldéhydes du produit ainsi obtenu.

Société dite : STANDARD OIL COMPANY.

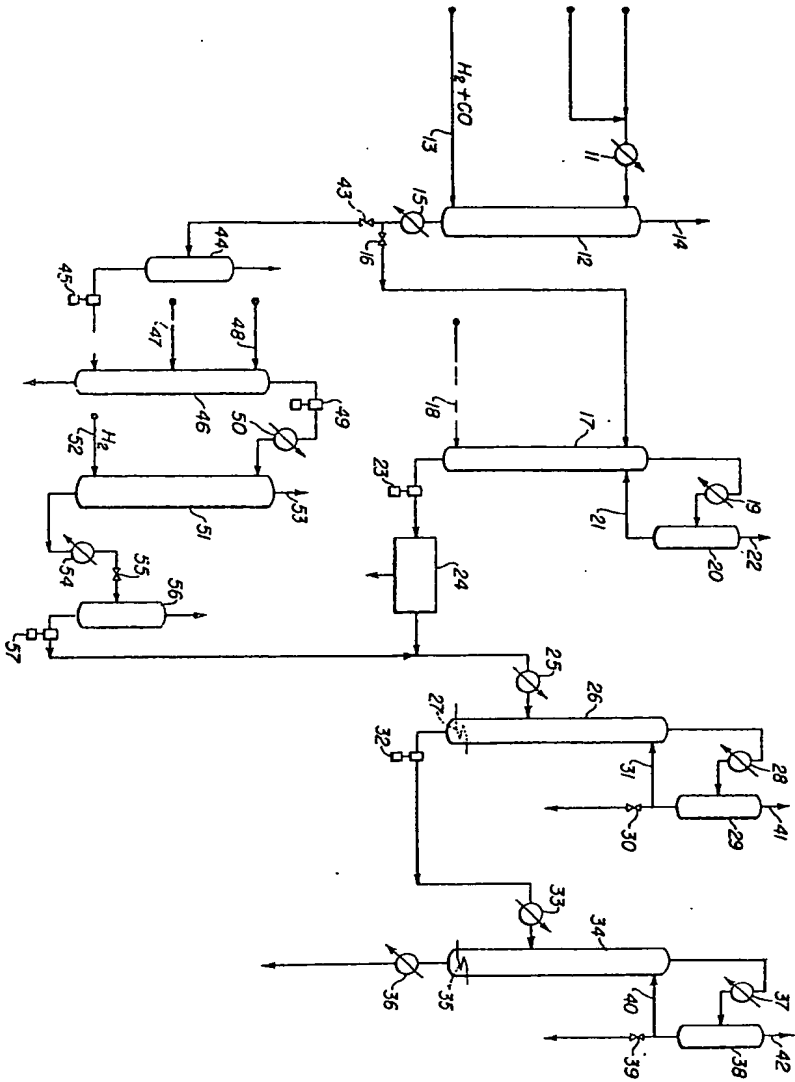
Par procuration :

D.-A. CASALONGA.

N° 964.922

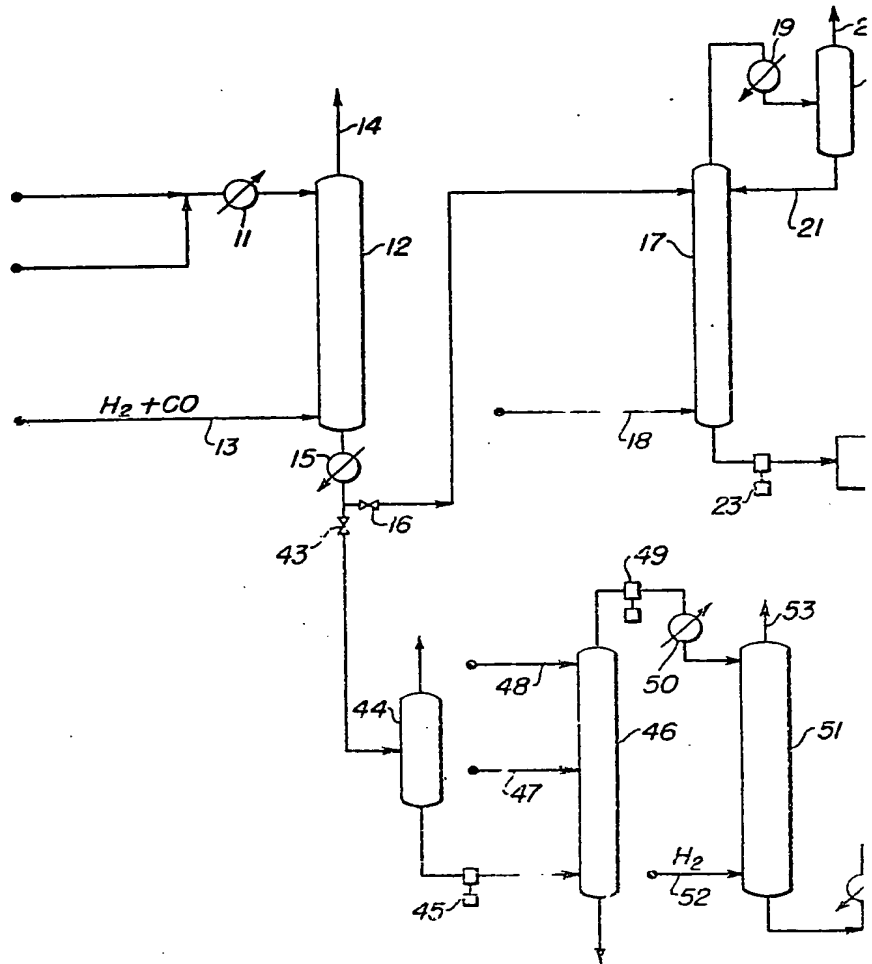
Société dite :
Standard Oil Company

pl. unique



N° 964.922

Société
Standard Oil



Société dite :
Standard Oil Company

Pl. unique

